

14 5,618,895 (05)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 450 456 A2**

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

Anmeldenummer: **91104709.0**

Int. Cl.<sup>5</sup>: **C08F 210/06, C08F 4/642**

Anmeldetag: **26.03.91**

Priorität: **06.04.90 DE 4011160**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**09.10.91 Patentblatt 91/41**

Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE DE ES FR GB IT NL**

Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**  
**Carl-Bosch-Strasse 38**  
**W-6700 Ludwigshafen(DE)**

Erfinder: **Kerth, Juergen, Dr.**  
**Wattenheimer Strasse 15**  
**W-6719 Carlsberg(DE)**  
Erfinder: **Koelle, Peter, Dr.**  
**An der Froschlache 19**  
**W-6700 Ludwigshafen(DE)**  
Erfinder: **Zolk, Ralf, Dr.**  
**Weinbietstrasse 7**  
**W-6714 Weisenheim(DE)**  
Erfinder: **Schwager, Harald, Dr.**  
**Ziegelofenweg 7**  
**W-6720 Speyer(DE)**

**64 Copolymerisate des Propylens mit anderen Alk-1-enen.**

57 Copolymerisate des Propylens mit anderen Alk-1-enen, dadurch erhältlich, daß man in Abwesenheit eines flüssigen Reaktionsmediums aus der Gasphase heraus bei einem Druck von 15 bis 30 bar, einer Temperatur von 60 bis 90 °C und einer mittleren Verweilzeit des Polymerisats von 1 bis 5 Stunden, mit Hilfe eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems, das neben einer titanhaltigen Feststoffkomponente eine Aluminiumkomponente und eine Elektronendonorkomponente enthält, ein Gemisch aus Propylen und anderen Alk-1-enen polymerisiert, wobei man die Temperatur bei vorgegebenem Druck jeweils so hoch wählt, daß keine Kondensation des Monomergemisches im Gasraum eintritt und dabei das Verhältnis der Partialdrücke zwischen Propylen und den anderen Alk-1-enen auf 5 : 1 bis 100 : 1 einstellt.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate eignen sich insbesondere für die Herstellung von Folien und Formmassen.

**EP 0 450 456 A2**

Die vorliegende Erfindung betrifft Copolymerisate des Propylens mit anderen Alk-1-enen, dadurch erhältlich, daß man in Abwesenheit eines flüssigen Reaktionsmediums aus der Gasphase heraus bei einem Druck von 15 bis 30 bar, einer Temperatur von 60 bis 90 °C und einer mittleren Verweilzeit des Polymerisats von 1 bis 5 Stunden, mit Hilfe eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems, das neben einer

5 titanhaltigen Feststoffkomponente eine Aluminiumkomponente und eine Elektronendonorkomponente enthält, ein Gemisch aus Propylen und anderen Alk-1-enen polymerisiert, wobei man die Temperatur bei vorgegebenem Druck jeweils so hoch wählt, daß keine Kondensation des Monomergemisches im Gasraum eintritt und dabei das Verhältnis der Partialdrücke zwischen Propylen und den anderen Alk-1-enen auf 5 : 1 bis 100 : 1 einstellt.

10 Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Copolymerisate sowie Folien und Formkörper aus diesen Copolymerisaten.

Die Herstellung von Propylen-Copolymerisaten durch Ziegler-Natta-Polymerisation ist bereits mehrfach beschrieben worden. Die dabei verwendeten Katalysatorkomponenten enthalten u.a. Verbindungen des mehrwertigen Titans, Aluminiumhalogenide und/oder Alkyle, sowie Elektronendonorverbindungen, wobei

15 meistens Silane, Ester, Ether, Ketone oder Lactone verwendet werden (EP-B 14 523, EP-B 45 977, EP-B 86 473, EP-A 171 200).

Desweiteren sind Verfahren zur Darstellung von Propylen-Ethylen-Blockcopolymeren mit Hilfe eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems bekannt (USA-A 4 454 299, US-A 4 455 405, ZA-B 0084/3561, ZA-B 0084/3563, ZA-B 0084/5261, GB-B 1 032 945), bei denen man zunächst gasförmiges Propylen in einer

20 ersten Reaktionszone polymerisiert und das daraus erhältliche Homopolymerisat anschließend in eine zweite Reaktionszone bringt, wo ein Gemisch aus Ethylen und Propylen hinzupolymerisiert wird. Das Verfahren wird gewöhnlich bei erhöhtem Druck und in Anwesenheit von Wasserstoff als Molmassenregler durchgeführt. Die dabei erhältlichen Copolymerisate weisen meist eine ausgezeichnete Schlagzähigkeit auf, sind aber verfahrenstechnisch relativ aufwendig, da die Polymerisation in zwei hintereinandergeschalteten

25 Reaktoren durchgeführt wird, die regeltechnisch aufeinander abgestimmt werden müssen.

Aus der US-A 4 260 710 ist ferner ein Verfahren bekannt, bei der aus der Gasphase heraus Homo- und Copolymerisate von Alk-1-enen durch Polymerisation mit Hilfe von Ziegler-Natta-Katalysatoren in einem Rührkessel hergestellt werden. Mit Hilfe dieses dort beschriebenen Verfahrens lassen sich insbesondere Polypropylene mit einer hohen Stereospezifität herstellen, wobei aber die Produktivität des Katalysators, die

30 das Verhältnis zwischen der Menge an erhaltenen Polymeren zur eingesetzten Katalysatormenge angibt, noch verbesserungsfähig ist.

Für einige Anwendungsgebiete ist es außerdem notwendig, den Anteil an unerwünschten Katalysatorresten, insbesondere an Chlor, im entstehenden Copolymerisat zu senken, damit man derartige Materialien auch für solche Zwecke verwenden kann, bei denen sie mit korrosionsgefährdeten Stoffen in Berührung

35 kommen. Die Anwendung von Copolymerisaten des Propylens im Lebensmittelbereich macht es überdies erforderlich, den xylollöslichen Anteil im Polymerisat möglichst gering zu halten.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den geschilderten Nachteilen abzuweichen und Copolymerisate des Propylens mit verbesserten anwendungstechnischen Eigenschaften zu entwickeln.

Demgemäß wurden die eingangs definierten neuen Propylen-Copolymerisate gefunden.

40 Das zu diesen Copolymerisaten führende Verfahren kann in den üblichen, für die Polymerisation von Propylen verwendeten Reaktoren entweder absatzweise oder bevorzugt kontinuierlich durchgeführt werden. Geeignete Reaktoren sind u.a. kontinuierlich betriebene Rührkessel, die ein Festbett aus feinteiligem Polymerisat, vorzugsweise aus Polypropylen enthalten, welches üblicherweise durch geeignete Rührvorrichtungen in Bewegung gehalten wird.

45 Die Polymerisation wird in Abwesenheit eines flüssigen Reaktionsmediums in der Gasphase bei einem Druck von 15 bis 30 bar, einer Temperatur von 60 bis 90 °C und einer mittleren Verweilzeit des Polymerisats von 1 bis 5 Stunden durchgeführt. Bevorzugt sind dabei Drücke von 20 bis 30 bar, Temperaturen von 65 bis 80 °C und mittlere Verweilzeiten von 1,5 bis 4 Stunden. Durch geeignete Wahl der entsprechenden Reaktionsparameter sollte ferner darauf geachtet werden, daß im Polymerisationssystem

50 pro mmol der Aluminiumkomponente des Ziegler-Natta-Katalysatorsystems 0,05 bis 2 kg, bevorzugt 0,1 bis 1,5 kg, Polypropylen gebildet werden.

Das Verfahren kann mit den in der Polymerisationstechnik üblichen Ziegler-Natta-Katalysatoren durchgeführt werden. Diese enthalten u.a. neben einer titanhaltigen Feststoffkomponente noch eine Aluminium- und eine Elektronendonorkomponente.

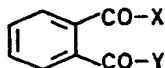
55 Zur Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente werden im allgemeinen Halogenide oder Alkoholate des drei- oder vierwertigen Titans verwendet, wobei die Chloride des Titans, insbesondere Titanetetrachlorid, bevorzugt sind. Üblicherweise wird die titanhaltige Feststoffkomponente auf einem möglichst feinteiligen Träger aufgebracht, wobei sich Silicium-oxide, Aluminiumoxide, sowie Aluminiumsilicate der

Bruttoformel  $\text{SiO}_2 \cdot a\text{Al}_2\text{O}_3$ , wobei a für einen Wert von 0,01 bis 2, insbesondere von 0,01 bis 0,5 steht, gut bewährt haben.

Die bevorzugt verwendeten Träger weisen einen Teilchendurchmesser von 0,1 bis 1000  $\mu\text{m}$ , insbesondere von 10 bis 300  $\mu\text{m}$ , ein Porenvolumen von 0,1 bis 10  $\text{cm}^3/\text{g}$ , insbesondere von 1,0 bis 5,0  $\text{cm}^3/\text{g}$  und eine spezifische Oberfläche von 10 bis 1000  $\text{m}^2/\text{g}$ , insbesondere von 100 bis 500  $\text{m}^2/\text{g}$  auf.

Weitere Bestandteile der titanhaltigen Feststoffkomponente sind u.a. Verbindungen des Magnesiums. Als solche kommen neben Magnesiumhalogeniden, Magnesiumalkylen und Magnesiumarylen auch Magnesiumalkoxy- und Magnesiumaryloxyverbindungen in Betracht, wobei insbesondere Magnesiumdichlorid, Magnesiumdibromid und Magnesiumdi-( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -alkyl)-Verbindungen verwendet werden. Daneben enthält die titanhaltige Feststoffkomponente ein Halogen, bevorzugt Chlor oder Brom.

Neben den drei- oder vierwertigen Titanverbindungen, dem Träger, der Magnesiumverbindung und dem Halogen enthält die titanhaltige Feststoffkomponente noch Elektronendonoverbindungen, beispielsweise mono- oder polyfunktionelle Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride und Carbonsäureester, ferner Ketone, Ether, Alkohole, Lactone, sowie phosphor- und siliciumorganische Verbindungen. Bevorzugt werden als Elektronendonoverbindungen innerhalb der titanhaltigen Feststoffkomponente Phthalsäurederivate der allgemeinen Formel I



I

verwendet, wobei X und Y jeweils für Chlor oder einen  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkoxyrest oder gemeinsam für Sauerstoff stehen. Besonders bevorzugte Elektronendonoverbindungen sind Phthalsäureester, wobei X und Y einen  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkoxyrest, beispielsweise einen Methoxy-, Ethoxy-, Propyloxy- oder einen Butyloxyrest bedeuten.

Weiter bevorzugte Elektronendonoverbindungen innerhalb der titanhaltigen Feststoffkomponente sind u.a. Diester von 3- oder 4-gliedrigen, gegebenenfalls substituierten Cycloalkyl-1,2-dicarbonsäuren sowie Monoester von gegebenenfalls substituierten Benzophenon-2-carbonsäuren. Als Hydroxyverbindungen werden bei diesen Estern die bei Veresterungsreaktionen üblichen Alkohole verwendet, u.a.  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{15}$ -Alkanole,  $\text{C}_5$ - bis  $\text{C}_7$ -Cycloalkanole, die ihrerseits  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Alkylgruppen tragen können, ferner Phenole, Naphthole sowie die  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Alkylderivate dieser Verbindungen.

Die titanhaltige Feststoffkomponente kann nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden. Beispiele dafür sind u.a. in der EP-A 45 975, der EP-A 45 977, der EP-A 86 473, der EP-A 171 200 und der GB-A 2 111 066 beschrieben.

Bei der Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente wird bevorzugt folgendes dreistufige Verfahren angewandt.

In der ersten Stufe versetzt man zunächst einen feinteiligen Träger, bevorzugt Siliciumoxid oder  $\text{SiO}_2 \cdot a\text{Al}_2\text{O}_3$  - wobei a für eine Zahl im Bereich von 0,01 und 2, insbesondere im Bereich von 0,01 und 0,5 steht -, mit einer Lösung einer magnesiumhaltigen Verbindung in einem flüssigen Alkan, wonach man dieses Gemisch 0,5 bis 5 Stunden lang bei einer Temperatur zwischen 10 und 120 °C rührt. Vorzugsweise setzt man pro Mol des Trägers 0,1 bis 1 mol der Magnesiumverbindung ein. Anschließend fügt man unter ständigem Rühren ein Halogen oder einen Halogenwasserstoff, insbesondere Chlor oder Chlorwasserstoff im wenigstens zweifachen, bevorzugt im wenigstens fünffachen molaren Überschuß, bezogen auf die magnesiumhaltige Verbindung, ein. Danach fügt man ein  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_8$ -Alkanol, insbesondere Ethanol, ein Halogenid oder ein Alkoholat des drei- oder vierwertigen Titans, insbesondere Titantrichlorid, sowie eine Elektronendonoverbindung, insbesondere ein Phthalsäurederivat der allgemeinen Formel I hinzu. Dabei setzt man pro Mol Magnesium des aus der ersten Stufe erhaltenen Feststoffs 1 bis 5 mol, insbesondere 2 bis 4 mol, Alkanol, 2 bis 20 mol, insbesondere 4 bis 10 mol, des drei- oder vierwertigen Titans und 0,01 bis 1 mol, insbesondere 0,1 bis 1,0 mol, der Elektronendonoverbindung ein. Die Lösung wird mindestens eine Stunde lang bei einer Temperatur zwischen 10 und 150 °C gerührt, der so erhaltene feste Stoff anschließend abfiltriert und mit einem flüssigen Alkan, bevorzugt mit Hexan oder Heptan, gewaschen.

In der zweiten Stufe extrahiert man den aus der ersten Stufe erhaltenen Feststoff einige Stunden lang bei Temperaturen zwischen 100 und 150 °C mit überschüssigem Titantrichlorid oder einer im Überschuß vorliegenden Lösung von Titantrichlorid in einem inerten Lösungsmittel, vorzugsweise einem Alkylbenzol, wobei das Lösungsmittel mindestens 5 Gew.-% Titantrichlorid enthält. Danach wäscht man das Produkt solange mit einem flüssigen Alkan, bis der Gehalt der Waschflüssigkeit an Titantrichlorid geringer ist als 2 Gew.-%.

Als Aluminiumkomponente kommen neben Trialkylaluminium auch solche Verbindungen in Betracht, bei denen ein Alkylsubstituent durch eine Alkoxygruppe oder durch ein Halogen, wie Chlor oder Brom, ersetzt ist. Bevorzugt werden Trialkylaluminiumverbindungen verwendet, deren Substituenten jeweils 1 bis 8 C-Atome aufweisen, beispielsweise Trimethyl-, Triethyl- oder Methyl-diethylaluminium.

- 5 Neben der titanhaltigen Feststoffkomponente und der Aluminiumkomponente enthalten die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme als weitere eigenständige Katalysatorkomponente noch Elektronendonorenverbindungen wie mono- oder polyfunktionelle Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride und Carbonsäureester, ferner Ketone, Ether, Alkohole, Lactone, sowie phosphor- und siliciumorganische Verbindungen. Bevorzugte Elektronendonoren sind siliciumorganische Verbindungen der allgemeinen Formel II



wobei

- 15  $R^1$  eine  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkylgruppe, eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, die ihrerseits eine  $C_1$ - bis  $C_{10}$ -Alkylgruppe tragen kann, oder eine  $C_6$ - bis  $C_{20}$ -Aryl- oder Arylalkylgruppe bezeichnet,  $R^2$  eine  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkylgruppe bedeutet und  $n$  für 1 bis 3 steht. Besonders bevorzugt werden dabei solche Verbindungen, in denen  $R^1$  eine  $C_1$ - bis  $C_8$ -Alkylgruppe oder eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe,  $R^2$  eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppe und  $n$  1 oder 2 bedeuten.

- 20 Unter diesen Verbindungen sind insbesondere Dimethoxydiisopropylsilan, Dimethoxyisobutylisopropylsilan, Dimethoxydiisobutylsilan, Dimethoxydicyclopentylsilan und Diethoxyisobutylisopropylsilan hervorzuheben.

- Bevorzugt werden solche Katalysatorsysteme verwendet, bei denen das Atomverhältnis zwischen Aluminium aus der Aluminiumkomponente und Titan aus der titanhaltigen Feststoffkomponente 10:1 bis 800:1, insbesondere 20:1 bis 200:1, und das Molverhältnis zwischen der Aluminiumkomponente und der Elektronendonorkomponente 1:1 bis 100:1, insbesondere 2:1 bis 80:1 beträgt. Die einzelnen Katalysatorbestandteile können in beliebiger Reihenfolge einzeln oder als Gemisch zweier Komponenten in das Polymerisationssystem eingebracht werden.

- Mit diesem Ziegler-Natta-Katalysatorsystem polymerisiert man nach dem zu den erfindungsgemäßen Copolymerisaten führenden Verfahren ein Gemisch aus Propylen und anderen Alk-1-enen. Darunter werden 30  $C_2$ - $C_{10}$ -Alk-1-ene, insbesondere Ethylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en und Oct-1-en verstanden, wobei Ethylen und But-1-en bevorzugt werden. Zur Herstellung von speziellen Copolymerisaten kann auch ein Gemisch aus Ethylen und einem  $C_4$ - $C_{10}$ -Alk-1-en verwendet werden, wobei in diesem Fall das Partialdruckverhältnis zwischen Ethylen und dem  $C_4$ - $C_{10}$ -Alk-1-en auf 1 : 1 bis 100 : 1, insbesondere auf 2 : 1 bis 80 : 1 einzustellen ist.

- 35 Erfindungsgemäß ist bei dem vorgegebenen Druck von 15 bis 30 bar die Temperatur jeweils so hoch zu wählen, daß keine Kondensation des Monomergemisches im Gasraum eintritt. Die Temperatur hängt dabei nicht nur vom jeweils vorherrschenden Druck ab, sondern auch von den Taupunkten der verwendeten Alk-1-ene und ist daher durch einige Vorversuche für jedes Polymerisationssystem zu ermitteln. Außerdem ist dafür Sorge zu tragen, daß das Verhältnis der Partialdrücke zwischen Propylen und den anderen Alk-1- 40 en im Bereich von 5 : 1 bis 100 : 1, insbesondere im Bereich von 5 : 1 bis 50 : 1 liegt. Da diese Maßgabe u.a. von der Art der Alk-1-ene abhängt, sind die entsprechenden Reaktionsparameter innerhalb der vorgegebenen Grenzen wiederum durch entsprechende Vorversuche zu ermitteln.

- Das Molekulargewicht der dabei erhältlichen Polymerisate kann wie üblich durch Zugabe von Reglern, insbesondere von Wasserstoff kontrolliert werden. Weiterhin ist es möglich, Inertgase wie Stickstoff oder 45 Argon mitzuverwenden.

- Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Copolymerisate weisen eine statistische Monomerverteilung mit mittleren Molmassen von 10 000 bis 500 000 und Schmelzflußindices von 0,1 bis 100 g/10 min, vorzugsweise von 0,2 bis 10 g/10 min auf, jeweils gemessen nach DIN 53 735 bei 230 °C und 2,16 kg. Der Schmelzflußindex entspricht dabei der Menge an Polymerisat, die innerhalb von 10 50 Minuten aus der nach DIN 53 735 genormten Prüfvorrichtung bei einer Temperatur von 230 °C und unter einem Gewicht von 2,16 kg ausgepreßt wird. Das Verfahren ermöglicht die Herstellung von Copolymerisaten des Propylens mit einer hohen Produktivität. Die dabei erhältlichen Copolymerisate enthalten nur geringe Mengen xylollöslicher Stoffe und Chlor.

- Aufgrund dieser Eigenschaften eignen sich solche Copolymerisate u.a. zur Herstellung von Folien für 55 den Lebensmittelbereich, ferner von Rohren, Belägen, Fasern, Hohlkörpern, Spritzgußartikeln und von Formteilen für den Fahrzeugbau.

Beispiele

Alle Beispiele wurden in einem vertikal gerührten Gasphasenreaktor mit einem Nutzvolumen von 800 l in Anwesenheit von Wasserstoff als Molekulargewichtsregler durchgeführt. Der Reaktor enthielt ein bewegtes Festbett aus feinteiligem Polymerisat. Der Reaktorausstoß an Polymerisat betrug in allen Beispielen 85 kg Polypropylen pro Stunde.

5

#### Beispiel 1

In den Gasphasenreaktor wurde bei einem Druck von 23 bar und einer Temperatur von 70 °C ein gasförmiges Gemisch aus Propylen und Ethylen eingeleitet, wobei das Verhältnis zwischen dem Partialdruck des Propylens und dem des Ethylens 25 : 1 betrug. Dieses Gemisch wurde bei einer mittleren Verweilzeit von 2,5 Stunden mit Hilfe eines Ziegler-Natta-Katalysators kontinuierlich polymerisiert, wobei pro Stunde 2,2 g einer titanhaltigen Feststoffkomponente, 255 mmol Triethylaluminium und 25 mmol Dimethoxyisobutylisopropylsilan als Katalysatorbestandteile verwendet wurden. Dabei wurden pro mmol der Aluminiumkomponente 0,3 kg Propylen-Copolymerisat erzeugt.

Nach Beendigung der Gasphasenpolymerisation erhielt man ein Propylen-Ethylen-Copolymerisat mit einem Schmelzflußindex von 2,5 g/10 min., bei 230 °C und 2,16 kg (nach DIN 53 735). Der Gehalt an einpolymerisiertem Ethylen betrug 4,2 Gew.-%. Die Produktivität des Katalysators und die Gehalte an Chlor und an xylollöslichen Anteilen im erfindungsgemäßen Propylen-Ethylen-Copolymerisat können der nachstehenden Tabelle entnommen werden.

Die titanhaltige Feststoffkomponente wurde nach folgendem Verfahren hergestellt:

Dazu versetzte man in einer ersten Stufe SiO<sub>2</sub>, welches einen Teilchendurchmesser von 20 bis 45 µm, ein Porenvolumen von 1,75 cm<sup>3</sup>/g und eine Oberfläche von 320 m<sup>2</sup>/g aufwies, mit in n-Heptan gelöstem Butyl-octylmagnesium, wobei pro Mol SiO<sub>2</sub> 0,25 Mol der Magnesiumverbindung eingesetzt wurden. Die Reaktionsmischung wurde 1,5 Stunden lang bei 90 °C gerührt, danach auf 20 °C abgekühlt und anschließend wurde die 10-fache molare Menge, bezogen auf die magnesiumorganische Verbindung, an Chlorwasserstoff eingeleitet.

Danach fügte man unter ständigem Rühren 3 Molteile Ethanol, bezogen auf 1 Molteil Magnesium hinzu. Diese Lösung wurde 1,5 Stunden lang bei 80 °C gerührt und anschließend mit 6 Molteilen Titantetrachlorid und 0,5 Molteilen Phthalsäuredi-n-butylester, jeweils bezogen auf 1 Molteil Magnesium, versetzt. Die Lösung wurde weitere zwei Stunden gerührt, und danach wurde der Feststoff vom Lösungsmittel durch Absaugen getrennt.

Das daraus erhältliche Produkt extrahierte man zwei Stunden lang bei 125 °C mit einer 15 gewichtsprozentigen Lösung von Titantetrachlorid in Ethylbenzol. Anschließend wurde der Feststoff durch Filtration vom Extraktionsmittel getrennt und solange mit n-Heptan gewaschen, bis dieses nur noch 0,3 Gew.-% Titantetrachlorid enthielt.

Die daraus resultierende titanhaltige Feststoffkomponente enthielt 3,1 Gew.-% Titan, 6,3 Gew.-% Magnesium und 24,8 Gew.-% Chlor.

#### Beispiel 2

40

Mit dem gleichen Katalysatorsystem und unter den Bedingungen von Beispiel 1, jedoch bei 80 °C, wurde ein Propylen-Ethylen-Copolymerisat hergestellt, das einen Schmelzflußindex von 2,5 g/10 min., bei 230 °C und 2,16 kg (nach DIN 53 735) aufwies. Der Gehalt an einpolymerisiertem Ethylen betrug 4,1 Gew.-%. Die Produktivität des Katalysators und die Gehalte an Chlor und an xylollöslichen Anteilen im erfindungsgemäßen Propylen-Ethylen-Copolymerisat können der nachstehenden Tabelle entnommen werden.

#### Beispiel 3

50

Mit dem gleichen Katalysatorsystem und unter den Reaktionsbedingungen wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde ein gasförmiges Gemisch aus Propylen und But-1-en polymerisiert, wobei das Verhältnis zwischen dem Partialdruck des Propylens und dem des But-1-ens 25 : 1 betrug.

Nach Beendigung der Gasphasenpolymerisation erhielt man ein Propylen-But-1-en-Copolymerisat mit einem Schmelzflußindex von 11 g/10 min., bei 230 °C und 2,16 kg (nach DIN 53 735). Der Gehalt an einpolymerisiertem But-1-en betrug 5,1 Gew.-%. Die Produktivität des Katalysators und die Gehalte an Chlor und an xylollöslichen Anteilen im erfindungsgemäßen Propylen-But-1-en-Copolymerisat können der nachstehenden Tabelle entnommen werden.

## Beispiel 4

Mit dem gleichen Katalysatorsystem und unter den Bedingungen von Beispiel 3, jedoch bei 80 °C, wurde ein Propylen-But-1-en-Copolymerisat hergestellt, das einen Schmelzflußindex von 10 g/10 min., bei 230 °C und 2,16 kg (nach DIN 53 735) aufwies. Der Gehalt an einpolymerisiertem But-1-en betrug 4,9 Gew.-%. Die Produktivität des Katalysators und die Gehalte an Chlor und an xylollöslichen Anteilen im erfindungsgemäßen Propylen-But-1-en-Copolymerisat können der nachstehenden Tabelle entnommen werden.

## 10 Beispiel 5

Mit dem gleichen Katalysatorsystem und unter identischen Reaktionsbedingungen wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde ein gasförmiges Gemisch aus Propylen, Ethylen und But-1-en polymerisiert. Das Verhältnis der Partialdrücke zwischen Propylen, Ethylen und But-1-en betrug dabei 25 : 1 : 0,65, die mittlere Verweilzeit des Polymerisats lag bei 2,7 Stunden.

Nach Beendigung der Gasphasenpolymerisation erhielt man ein Terpolymerisat, das neben Propylen noch 4,0 Gew.-% Ethylen und 2,6 Gew.-% But-1-en aufwies. Der Schmelzflußindex betrug 0,3 g/10 min., bei 230 °C und 2,16 kg (nach DIN 53 735). Der Schmelzpunkt des entstandenen Terpolymerisats lag bei 132 °C. Die Produktivität des eingesetzten Katalysators und die Gehalte an Chlor und an xylollöslichen Anteilen im erfindungsgemäßen Terpolymerisat können der nachstehenden Tabelle entnommen werden.

## Beispiel 6

Mit dem gleichen Katalysatorsystem und unter den Bedingungen von Beispiel 5 wurde ein gasförmiges Gemisch aus Propylen, Ethylen und But-1-en polymerisiert.

Nach Beendigung der Gasphasenpolymerisation erhielt man ein Terpolymerisat, das neben Propylen noch 3,9 Gew.-% Ethylen und 2,7 Gew.-% But-1-en aufwies. Der Schmelzflußindex betrug 0,5 g/10 min., bei 230 °C und 2,16 kg (nach DIN 53 735). Der Schmelzpunkt des entstandenen Terpolymerisats lag bei 128 °C. Die Produktivität des eingesetzten Katalysators und die Gehalte an Chlor und an xylollöslichen Anteilen im erfindungsgemäßen Terpolymerisat können der nachstehenden Tabelle entnommen werden.

35

40

45

50

55

Tabelle

Bsp	Produktivität (g Polypropy- len/g titan- haltige Fest- stoffkomponente)	Schütt-* dichte (g/l)	Chlorgehalt im Produkt (ppm)	xylollösliche Anteile im Produkt (Gew.-%)
1	38.500	350	6	6,7
2	34.000	360	7	5,3
3	19.000	440	13	2,0
4	15.000	420	16	2,3
5	26.100	360	9	9,8
6	23.200	336	10	8,9

\* nach DIN 53 466

## Patentansprüche

1. Copolymerisate des Propylens mit anderen Alk-1-enen, dadurch erhältlich, daß man in Abwesenheit eines flüssigen Reaktionsmediums aus der Gasphase heraus bei einem Druck von 15 bis 30 bar, einer Temperatur von 60 bis 90 ° C und einer mittleren Verweilzeit des Polymerisats von 1 bis 5 Stunden, mit Hilfe eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems, das neben einer titanhaltigen Feststoffkomponente eine Aluminiumkomponente und eine Elektronendonorkomponente enthält, ein Gemisch aus Propylen und anderen Alk-1-enen polymerisiert, wobei man die Temperatur bei vorgegebenem Druck jeweils so hoch wählt, daß keine Kondensation des Monomergemisches im Gasraum eintritt und dabei das Verhältnis der Partialdrücke zwischen Propylen und den anderen Alk-1-enen auf 5 : 1 bis 100 : 1 einstellt.
2. Copolymerisate nach Anspruch 1, dadurch erhältlich, daß man bei dem angegebenen Verfahren das Verhältnis der Partialdrücke zwischen Propylen und den anderen Alk-1-enen auf 5 : 1 bis 50 : 1 einstellt.
3. Copolymerisate nach Anspruch 1 oder 2, dadurch erhältlich, daß man bei dem angegebenen Verfahren als Alk-1-en Ethylen verwendet.
4. Copolymerisate nach Anspruch 1 oder 2, dadurch erhältlich, daß man bei dem angegebenen Verfahren als Alk-1-en But-1-en verwendet.
5. Copolymerisate nach Anspruch 1 oder 2, dadurch erhältlich, daß man bei dem angegebenen Verfahren als Alk-1-en ein Gemisch aus Ethylen und einem C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-en verwendet, und dabei das Partialdruckverhältnis zwischen Ethylen und dem C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-en auf 1 : 1 bis 100 : 1 einstellt.
6. Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten des Propylens mit anderen Alk-1-enen in einem

bewegten Festbett, wobei man in Abwesenheit eines flüssigen Reaktionsmediums aus der Gasphase heraus bei einem Druck von 15 bis 30 bar, einer Temperatur von 60 bis 90 °C und einer mittleren Verweilzeit des Polymerisats von 1 bis 5 Stunden mit Hilfe eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems, das neben einer titanhaltigen Feststoffkomponente eine Aluminiumkomponente und eine Elektronendonorkomponente enthält, ein Gemisch aus Propylen und anderen Alk-1-enen polymerisiert, dadurch gekennzeichnet, daß man die Temperatur bei vorgegebenem Druck jeweils so hoch wählt, daß keine Kondensation des Monomergemisches im Gasraum eintritt und dabei das Verhältnis der Partialdrücke zwischen Propylen und den anderen Alk-1-enen auf 5 : 1 bis 100 : 1 einstellt.

7. Folien und Formkörper aus den Copolymerisaten gemäß den Ansprüchen 1 bis 5.

**Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: ES**

1. Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten des Propylens mit anderen Alk-1-enen in einem bewegten Festbett, wobei man in Abwesenheit eines flüssigen Reaktionsmediums aus der Gasphase heraus bei einem Druck von 15 bis 30 bar, einer Temperatur von 60 bis 90 °C und einer mittleren Verweilzeit des Polymerisats von 1 bis 5 Stunden mit Hilfe eines Ziegler-Natta-Katalysatorsystems, das neben einer titanhaltigen Feststoffkomponente eine Aluminiumkomponente und eine Elektronendonorkomponente enthält, ein Gemisch aus Propylen und anderen Alk-1-enen polymerisiert, dadurch gekennzeichnet, daß man die Temperatur bei vorgegebenem Druck jeweils so hoch wählt, daß keine Kondensation des Monomergemisches im Gasraum eintritt und dabei das Verhältnis der Partialdrücke zwischen Propylen und den anderen Alk-1-enen auf 5 : 1 bis 100 : 1 einstellt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Verhältnis der Partialdrücke zwischen Propylen und den anderen Alk-1-enen auf 5 : 1 bis 50 : 1 einstellt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alk-1-en Ethylen verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alk-1-en But-1-en verwendet.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Alk-1-en ein Gemisch aus Ethylen und einem C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-en verwendet, und dabei das Partialdruckverhältnis zwischen Ethylen und dem C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-Alk-1-en auf 1 : 1 bis 100 : 1 einstellt.
6. Verfahren zur Herstellung von Folien und Formkörpern, dadurch gekennzeichnet, daß man die nach den Verfahren der Ansprüche 1 bis 5 erhaltenen Copolymerisate verwendet.